



储氧材料制备过程中的结构及织构变化

赵明 郭家秀 刘萍 房华 蔡黎 毛小波 龚茂初 陈耀强*

(四川大学化学学院, 成都 610064)

关键词: 共沉淀; $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 氧化物; 同晶转化; 织构; 结构

中图分类号: O614.41+2; O614.33+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1123-04

Study the Structure and Texture of Storage Oxygen Material Process

ZHAO Ming GUO Jia-Xiu LIU Ping FANG Hua CAI Li

MAO Xiao-Bo GONG Mao-Chu CHEN Yao-Qiang*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ solid solution was prepared by co-precipitation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectra, BET, oxygen storage capacity (OSC) and temperature-programmed reduction measurements (H_2 -TPR) after calcination at 100 °C, 300 °C, 600 °C, and 1000 °C. The results showed that the precipitation was a crystalline of fluorite structure, and in the process of the precipitation transformation into $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ solid solution, the fluorite structure of the precipitation kept unchanged. The samples had different BET surface areas and OSC at different temperatures, but they held the performance of stable structure. After 1000 °C, there didn't appear the other crystalline phase. So the samples prepared by co-precipitation method had excellent texture and higher thermal stability.

Key words: co-precipitation; $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ oxides; the same crystalline shift; texture; structure

0 引言

稀土储氧材料是汽车尾气净化三效催化剂(TWC)的关键材料,对催化剂的活性和寿命起着关键作用。 CeO_2 因其能快速进行 $2\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ 氧化还原循环而具有独特的储氧释氧功能,起到“氧缓冲器”的作用,在汽车尾气净化三效催化剂中得到广泛应用^[1-4],而纯的 CeO_2 在 850 °C 时便会发生烧结而失去储氧性能,比表面积也急剧下降而使催化剂的活性降低^[5],有研究表明,在 CeO_2 中引入 Y、Zr、La 等离子能提高 CeO_2 的储氧性能和热稳定

性能^[6,7]。 CeO_2 与 ZrO_2 所形成的固溶体的热稳定性以及晶格氧的活动能力都优于纯 CeO_2 , 具有更高的储放氧能力^[8,9],被认为是新一代三效催化剂的优良载体。铈锆固溶体的制备方法有共沉淀法、水热法^[10]、溶胶-凝胶法、高能球磨法等。不同方法所制备材料的性能有较大差异,就是用同一种方法制备的材料性能也存在较大差异。这是因为制备方法和制备过程的条件差异所致。因此,需要对储氧材料的制备方法与其结构、织构性能的关系进行系统的研究。从目前的研究来看,共沉淀法工艺简单,条件易于控制,原料易得,制备成本较低,所得固溶体粒度均匀,性

收稿日期:2006-01-19。收修改稿日期:2006-04-19。

国家自然科学基金重点基金(No.20333030)和国家自然科学基金资助项目(No.20273043)。

*通讯联系人。E-mail: nic7501@email.scu.edu.cn; Tel/Fax: 028-85418451

第一作者: 赵明,女,34岁,讲师;研究方向:多相催化及高性能储氧材料的制备。

能稳定,是良好的 TWC 材料。但对制备过程中的结构、织构和性能的变化规律研究很少,研究上述规律对于发展稀土储氧材料的制备科学和开发高性能稀土储氧材料至关重要。本文采用共沉淀法制备了 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 氧化物,并将此氧化物经不同温度处理,对制备过程中物质的结构、织构和性能的变化规律进行了研究。

1 实验部分

1.1 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 储氧材料的制备

按化学计量比称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (四川乐山市五通桥东风化工)和 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (江苏新兴化工集团),用去离子水配成约为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐溶液,以 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 混合溶液(体积比 1:1)为沉淀剂,采用并流法进行沉淀,沉淀过程中 pH 值控制在 10 ± 0.2 。将所得沉淀物经过滤,洗涤后,滤饼于 100°C 烘干 12 h,记为样品 a,然后将干燥后的样品分别在 300°C 、 450°C 、 600°C 、 1000°C 焙烧 4 h,所得样品依次标记为 b、c、d、e。

1.2 储氧材料的表征

1.2.1 储氧量的测定

在本实验室装配的储氧量测试装置中进行。将 200 mg 样品置于 U 管中,在气体流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的纯 H_2 中升温至 550°C 并保持 45 min,然后切换成流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 ,降至待测温度,脉冲注入 O_2 ,TCD 检测。

1.2.2 储氧材料的比表面积及孔容的测定

在 XZF-5 型自动吸附仪(西北化工研究院)上进行,样品在 350°C 真空条件下预处理 1 h 后,以 N_2 为吸附质,在 -196°C 下测量。

1.2.3 样品的 XRD 测定

在日本理学电机 D/max-rA 型 X 射线衍射仪上进行。使用 $\text{Cu } K\alpha$ 射线,50 kV,180 mA,在 $2\theta=10^\circ \sim 90^\circ$ 范围进行扫描。

1.2.4 程序升温还原(H_2 -TPR)

称取 20~40 目的样品 50 mg 置于石英管中,在流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 吹扫下加热升温至 400°C ,并保持 30 min 后降至室温,再以 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通入 5%~95% 的 H_2 - N_2 混合气,并以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温至 800°C ,TCD 检测。

1.2.5 激光拉曼光谱

激光拉曼光谱实验在 Renishaw 公司 RM1000 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪上进行,激光波长是

632 nm ,扫描范围 $100 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相组成

图 1 为样品经不同温度处理后的 XRD 图。由图 1 可知, 100°C 处理后的样品,其谱峰宽而弥散,表明晶粒较细;随着焙烧温度的升高,衍射峰强度增强,峰宽变窄,说明样品晶粒变大,晶化程度增加,但特征峰所在位置基本相同,表明晶相并不随温度升高而发生变化。取经热处理后的材料(101)衍射峰的半峰宽,采用 Scherrer 公式计算可知, 300°C 焙烧后样品的平均晶粒大小为 4.8 nm , 600°C 处理的样品平均晶粒大小为 6.2 nm , 1000°C 老化 4 h 后样品的平均晶粒大小为 12.7 nm 。随着热处理温度的提高,样品的晶粒逐渐长大。但从晶粒长大的幅度看,变化仍然较小。样品经 1000°C 老化 4 h 后晶粒大小仅为 12.7 nm ,表明样品的抗老化性能好。样品 a、b、d、e 的 XRD 谱峰均与 XRD 标准数据卡片(ICDD28-0271)的立方相 $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 固溶体的谱峰相对应,由此可知样品 a 是与 b、d、e 同晶的沉淀物。从图中还可看出,前驱体在热处理过程中随着温度的升高,晶形趋于完整。由上述分析可知,样品在 300°C 时开始形成固溶体, 600°C 则能完全形成固溶体,从而实现了水合物向氧化物的转变。

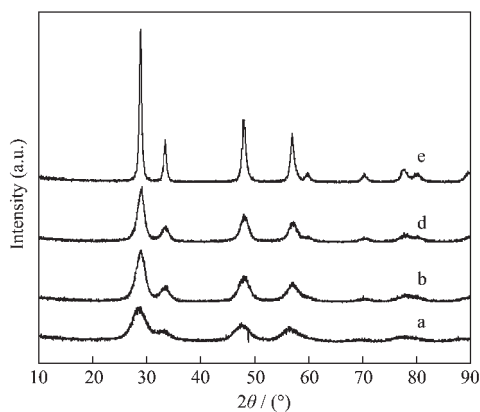


图 1 不同温度下样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples at different temperatures

2.2 复合氧化物的拉曼图谱

图 2 是样品经不同温度处理后的激光拉曼谱图。由于萤石结构的 CeO_2 的拉曼谱峰在 465 cm^{-1} [11],从图可知,所有样品在 $457 \sim 474 \text{ cm}^{-1}$ 之间均有 1 个强的谱峰,此振动吸收对应了 CeO_2 立方萤石型结构的 F_{2g} Raman 活性模式,说明制备的固溶体

为萤石型结构;而随着焙烧温度的升高,谱峰也逐渐增强,在 1 000 °C 时峰最尖锐,表明样品的晶化程度最高。 Zr^{4+} 的引入,导致固溶体的结构发生部分畸变,产生了晶格缺陷而出现氧空穴,使固溶体在低波数 300 cm^{-1} 和高波数 620 cm^{-1} 左右出现弱峰^[6,12,13],此峰仍可归属于面心立方结构。图中曲线 a 在 300 cm^{-1} 和 620 cm^{-1} 处无明显的振动吸收峰,说明 100 °C 时固溶体并未形成,沉淀物中主要表现为 CeO_2 的骨架振动吸收峰;曲线 b 和 d 的形状与峰位完全相同,可见复合氧化物在 300 °C 时开始形成,而在 600 °C 时完全形成,这与 XRD 测试结果一致。

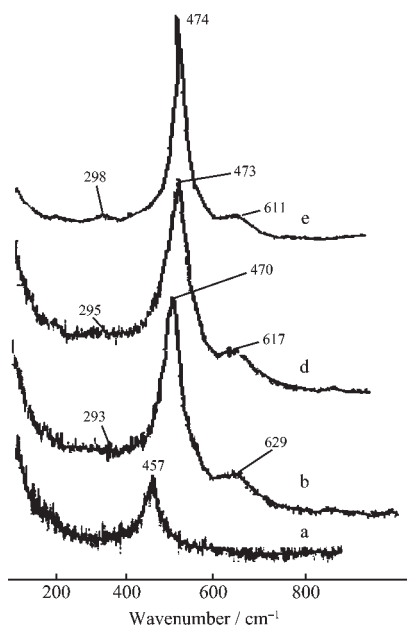


图 2 不同温度样品的 Raman 谱

Fig.2 Raman spectra at different temperature

2.3 热处理温度对储氧性能的影响

储氧材料在低温下的储氧性能与催化剂的活性及使用寿命密切相关,因此储氧量的大小是衡量储氧材料是否优越的重要指标。表 1 是经不同温度处理后的样品在 200 °C 下的储氧量。

表 1 不同处理温度样品的储氧量

Table 1 OSC of the samples calcination at different temperatures

Samples	a	b	c	d	e
OSC / ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	—	100	389	510	326

由表 1 可知,样品经 300 °C 焙烧后,已具有储氧能力,这可能是由于 300 °C 焙烧后,沉淀物脱除了表面吸附的水以及部分羟基脱水,转变成了半氧化物而具有了储氧能力。随着温度的升高,储氧能力也随

之增大,而经过 1 000 °C 焙烧后,储氧能力有所降低。600 °C 处理后的样品储氧量最高,这是因为经 600 °C 焙烧后,沉淀物完全转变成固溶体氧化物,使体相也具有了储氧能力,故其储氧量较高。而 1 000 °C 焙烧后,由于固溶体的烧结,使参与氧化还原循环的表面“氧浓度”降低,其储氧能力有所下降。

2.4 处理温度对织构性能的影响

样品经不同温度处理后的织构性能列于表 2 中。由表 2 可知,随着焙烧温度的升高其比表面积呈下降趋势,孔容基本保持不变。在 300 °C 时,样品的比表面积最大,达到 123 $m^2 \cdot g^{-1}$,孔容达到了 0.22 $mL \cdot g^{-1}$;经 1 000 °C 焙烧 4 h 后,比表面积仍保持 30 $m^2 \cdot g^{-1}$ 以上,孔容也在 0.14 $mL \cdot g^{-1}$ 以上,说明用该方法处理的样品抗老化性能较强;明显优于文献^[14,15]报导的结果。同时也说明了用该方法制备的样品具有良好的高温热稳定性。

表 2 不同温度焙烧后的样品的比表面积及孔容

Table 2 Surface areas and pore volume of the samples calcination at different temperatures

Samples	a	b	c	d	e
BET / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	—	123	98.6	76.9	30.6
V_p / ($mL \cdot g^{-1}$)	—	0.22	0.22	0.22	0.14
R_{pore} / nm	—	2.31	2.61	2.38	5.19

2.5 样品的还原性能

图 3 为 H_2 -TPR 结果。从图中可知,各还原峰的峰形基本相似,表明该样品的还原能力受焙烧温度的影响较小。300 °C 和 600 °C 处理后的样品的峰温均在 574 °C,此峰对应的是 CeO_2-ZrO_2 固溶体中 $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的还原。经 1 000 °C 处理后,其还原峰温升高

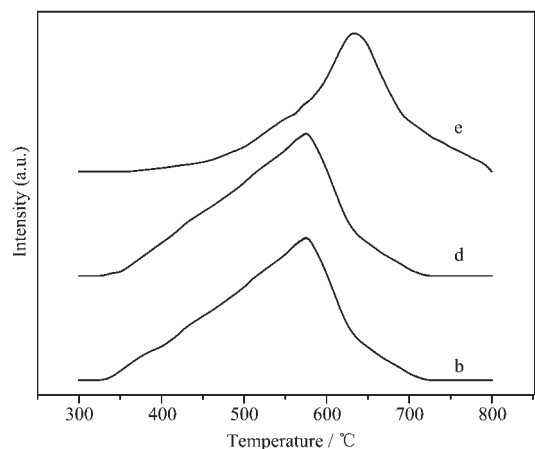


图 3 不同温度下样品的 TPR 图

Fig.3 TPR curves of the samples calcination at different temperatures

到 630 ℃,说明该样品的还原性能有所降低,这是样品发生烧结所致,这与 XRD 和 Raman 测试结果一致。但样品经 1 000 ℃处理后还原峰的峰温只比 600 ℃处理后的样品高 54 ℃,表明样品具有良好的抗老化性能。

3 结 论

采用共沉淀法制备的 $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ 氧化物的过程中,沉淀物转化成固溶体氧化物属于同晶转化。固溶体氧化物在 300 ℃即已形成,600 ℃则完全转变为固溶体氧化物,经 1 000 ℃焙烧后未发生相的分离,织构性能稳定,具有高比表面积和高储氧量以及优越的氧化还原性能,是良好的 TWC 材料。

参考文献:

- [1] Piras A, Trovarelli A, Dolcetti G. *Appl. Catal. B*, **2000**,**28**: 177~181
- [2] Fornasiero P, Kašpar J, Balducci G, et al. *Catal. Today*, **1996**, **31**:47~52
- [3] Rodriguez J A, Hanson J C, Kim J Y, et al. *J. Phys., Chem. B*, **2003**,**107**:35~43
- [4] Yang R, Guo L. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2004**,**20**:152~158
- [5] Brueschke, Hartmut E A, Schneider, et al. *US*: 5385-647, **1995**.
- [6] Vidmar P, Fornasiero P, Kaspar J, et al. *J. Catal.*, **1997**,**171** (1):160~168
- [7] TU Jing(屠 兢), FU Yi-Lu(伏仪路), LIN Pei-Yan(林培琰). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2001**,**22**(4):390~396
- [8] Bozo C, Guilhaume N, Hermann J M. *J. Catal.*, **2001**,**203** (2):393~406
- [9] Sugiura M. *Catal. Surv. From Asia*, **2003**,**7**(1):77~78
- [10] ZHENG Yu-Ying(郑育英), HUANG Hui-Min(黄慧民), DENG Shu-Hua(邓淑华), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(8):1227~1230
- [11] YAN Zong-Lan(阎宗兰), LUO Meng-Fei(罗梦飞), XIE Guan-Qun(谢冠群), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(3):425~428
- [12] XIAO Li(肖 莉), LIN Pei-Yan(林培琰), YANG Zhi-Bo(杨志柏). *Fenzi Cuihua(Chinese J. Mol. Catal.)*, **2000**,**14**(2):81~86
- [13] MIU Jian-Ying(缪建英), CAI Jun-Xiu(蔡俊修). *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **1999**,**20**:25~28
- [14] Bozo C, Gaillard F, Guilhaume N. *Appl. Catal. B*, **2001**,**220**: 69~77
- [15] Fornasiero P, Kašpar J, Sergio V, et al. *J. Catal.*, **1999**,**182**: 56~69